



PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: **58108248 A**(43) Date of publication of application: **28.06.83**

(51) Int. Cl.

C08L 67/02
C08K 3/32(21) Application number: **56205812**(22) Date of filing: **19.12.81**(71) Applicant: **KANEGAFUCHI CHEM IND CO LTD**(72) Inventor: **HIROBE KAZUFUMI**
KARAKI KAKUSHI
NISHIGAKI MASAHIKO**(54) FLAME RETARDANT POLYESTER RESIN COMPOSITION****(57) Abstract**

PURPOSE: The titled composition, prepared by kneading red phosphorus coated with a thermosetting resin and a reinforcing filler with a thermoplastic polyester resin, having high flame retardancy without deteriorating the heat resistance, etc. of the polyester resin, and suitable for electrical parts, etc.

CONSTITUTION: A flame retardant polyester resin composition prepared by kneading 99W34pts.wt. thermoplastic polyester resin, e.g. a resin consisting of a dicarboxylic acid component containing at least 90mol% and a diol component containing at least 90mol% ethylene glycol, with 1W25pts.wt. red phosphorus coated with a thermosetting resin, e.g. usually phenol-formalin resin, and 0W 65pts.wt., preferably 10W55pts.wt., reinforcing filler, e.g. glass fibers.

COPYRIGHT: (C)1983,JPO&Japio

⑫ 公開特許公報 (A)

昭58—108248

① Int. Cl.³
C 08 L 67/02
C 08 K 3/32

識別記号

庁内整理番号
6505—4 J
7342—4 J

③ 公開 昭和58年(1983)6月28日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 4 頁)

⑭ 難燃性ポリエステル系樹脂組成物

30—1020

① 特 願 昭56—205812
② 出 願 昭56(1981)12月19日
③ 発 明 者 広部和史
神戸市兵庫区吉田町1丁目1—
3—608
④ 発 明 者 唐木覚志
神戸市垂水区舞子台2丁目9—

⑤ 発 明 者 西垣昌彦
神戸市東灘区田中町2丁目5—
1
⑥ 出 願 人 鐘洲化学工業株式会社
大阪市北区中之島3丁目2番4
号
⑦ 代 理 人 弁理士 浅野真一

明 細 書

1. 発明の名称

難燃性ポリエステル系樹脂組成物

2. 特許請求の範囲

1. (a) 熱可塑性ポリエステル系樹脂99～34
重量部、

(b) 熱硬化性樹脂により被覆された赤リン
1～25重量部、

(c) 強化充填剤0～65重量部

を含有することを特徴とする難燃性ポリエス
テル系樹脂組成物。

2. 熱可塑性ポリエステル系樹脂が、ポリエチ
レンテレフタレートの主とするものである特
許請求の範囲第1項記載の組成物。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、高度の難燃性を有するポリエス
テル系樹脂組成物に関する。更に詳しくは、熱硬
化性樹脂により被覆された赤リンを用いて難燃
化された熱可塑性ポリエステル系樹脂組成物に
関するものである。

熱可塑性ポリエステル系樹脂は高軟化点を有
し、耐熱性・耐薬品性・耐光性を始め、優れた
電気的性質や機械的性質を有することから繊維、
フィルム、成形品として広く使用されている。
しかしながら難燃性に乏しく、特に建材部品や
電気部品への適用には問題が生じ、用途上で著
しい制限を受ける場合がある。

従来、熱可塑性ポリエステル系樹脂の難燃化
方法としては、ハロゲン化合物などを三酸化ア
ンチモンのような難燃助剤と共に用いることが
知られているが、このような難燃化剤を使用し
た場合には分散不良が生じ、引張強度を始めと
する機械的物性の低下や、難燃化剤が成形体表
面へ浸出する、いわゆるブリーディングを起こ
すことが多い。かかる欠点を改良する為に、例
えば特開昭48—4598には、ポリエステルに
赤リンを添加することにより難燃性を付与する
ことができる、という記載がある。しかしなが
ら赤リンは化学反応を極めて受け易いので、取
扱いの困難さは勿論のこと、赤リンを含有した

組成物は耐熱安定性が、また電気特性が低下するという欠点を有していた。

本発明者らはかかる観点に基いて鋭意検討した結果、驚くべきことに熱可塑性ポリエステル系樹脂に、熱硬化性樹脂にて被覆された赤リンを緊密に配合することにより高度の難燃性を有すると共に、耐熱安定性や電気特性に優れた組成物が得られることを見出し、本発明に到達した。

すなわち本発明は、(a)熱可塑性ポリエステル系樹脂99～34重量部、(b)熱硬化性樹脂により被覆された赤リン1～25重量部、(c)強化充填剤0～65重量部を含有する難燃性ポリエステル系樹脂組成物を要旨とする。

以下に詳細説明する。

本発明において熱可塑性ポリエステル系樹脂とは、少なくとも90モル%までがテレフタル酸ジカルボン酸成分と、少なくとも90モル%までがエチレングリコール、プロパン-1,3-ジオール、ブタン-1,4-ジオール、ヘ

キシル)-プロパン、2,2-ビス-(4'-ヒドロキシフェニル)プロパン、ハイドロキノン等が挙げられる。更に、ジカルボン酸成分及びジオール成分の10モル%以下の量のオキシカルボン酸、例えばε-オキシカプロン酸、ヒドロキシ安息香酸等が共重合されていてもよい。勿論、熱可塑性ポリエステル系樹脂は3価又は4価のアルコール、或は3塩基性又は4塩基性酸で分岐されていてもよく、適当な分岐剤の例としてはトリメシン酸、トリメリツト酸、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等が挙げられる。

工業的観点からは、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレートなどが好ましく、単独で用いられても良いし、二種以上がブレンドされて用いられても良い。更に、結晶性を増大させることを目的として酢酸ナトリウム、安息香酸ナトリウム、フタル酸水素ナトリウム、フタル酸二ナトリウム、ステアリン酸マグネシウム、

ンタン-1,5-オール、ヘキサ-1,6-ジオール、シクロヘキサン-1,4-ジメタノールであるジオール成分とから直接エステル化或はエステル交換後、重縮合して得られるものである。熱可塑性ポリエステル系樹脂のジカルボン酸成分の0～10モル%は炭素数6～14の他の芳香族ジカルボン酸、炭素数4～8の脂肪族ジカルボン酸又は炭素数8～12の脂環族ジカルボン酸であつてもよい。そのようなジカルボン酸の例としてはフタル酸、イソフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルジカルボン酸、ジフェニルエタン-4,4'-ジカルボン酸、アジピン酸、セバシン酸、シクロヘキサジカルボン酸等が挙げられる。又、ジオール成分の0～10モル%は炭素数3～10の他の脂肪族ジオール、炭素数6～15の他の脂環族ジオール、又は炭素数6～12の芳香族ジオールであつてもよい。そのようなジオールの例としては2,2-ジメチルプロパン-1,3-ジオール、2,2-ビス-(4'-ヒドロキシシクロ

ステアリン酸ナトリウム、ステアリン酸カルシウム等をはじめとする有機酸塩類；炭酸ナトリウム、炭酸カルシウム、珪酸カルシウム、珪酸マグネシウム、硫酸カルシウム、硫酸バリウム等をはじめとする無機塩類；酸化亜鉛、酸化マグネシウム、酸化チタン等をはじめとする金属酸化物、といつた核剤を添加しても良いし、またポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、ポリテトラメチレングリコールのようなポリアルキレングリコールを共重合或いは混合しても良く、二塩基酸、例えばアジピン酸とジオール、例えばブタンジオールとの脂肪族ポリエステルオリゴマーを含有しても良く、エチレン/アクリル酸共重合体のナトリウム塩等をはじめとする、いわゆるアイオノマーが含有されていても良く、ポリアルキレングリコールの片末端に有機酸金属塩を有する構造の化合物が含有されても良い。就中、ポリエチレンテレフタレートを基礎として、核剤、ポリアルキレングリコール、ポリアルキレングリコールの片

末端に有機酸金属塩を有する前記の化合物等を含有することにより結晶化速度を増大せしめた樹脂が好ましい。更に、熱可塑性ポリエステル系の機械的、電気的物性を改善することを目的としてポリアミド系重合体、ポリカーボネート系重合体などを含有しても良いし、ジエン系ゴム、アクリルゴム系重合体、ブチルゴム系重合体、エチレン-プロピレンゴム系共重合体、エチレン-酢ビ系共重合体、ウレタンゴム、エポキシ樹脂、シリコンゴムなどの熱可塑性ゴムを含有しても良い。

本発明において熱硬化性樹脂により被覆された赤リンとは、熱硬化性樹脂によつて表面が均一にコーティングされた赤リンを言う。ここに言う熱硬化性樹脂とは、赤リンを均一に被覆できるものであれば良いが、通常フェノール-ホルマリン系、尿素-ホルマリン系、メラミン-ホルマリン系、アルキッド系などから選択される。赤リンの水性分散液に、熱硬化性樹脂の原料を攪拌しつつ添加した後重合させるか、或

いは予め調整しておいた樹脂原料物質の初期重合物を攪拌しつつ添加した後重合する、などの方法により、赤リンを熱硬化性樹脂にて被覆することができる。この被覆処理時に、分散安定剤を加えても良いし、水酸化マグネシウムのような赤リンの安定剤を加えても良い。重合処理後、濾過、水洗、乾燥して難燃化剤としての使用に供される。

かくして熱硬化性樹脂により被覆された赤リンは空気や水分との接触を断たれることになり、それらに対して強い抵抗力を獲得する。更に、熱硬化性樹脂により被覆されている為に、熱可塑性ポリエステル系樹脂と熔融混合するに際しても、皮膜は溶解しないので赤リンが露出することがなく、空気や水分に対する抵抗力は全く失われないうちに、相溶性が増大していることによつて均一に分散するのである。

該組成物に添加して充分な難燃効果を発揮させる為の添加量は1~25重量部であるが、好ましくは2~15重量部である。1重量部未満

の添加量では難燃効果が小さく、25重量部をこえる場合には、品質の不安定を生ずることがある。又、熱硬化性樹脂により被覆された赤リンを単独で使用しても良く、必要に応じて他の難燃化剤、例えばハロゲン化ジフェニルエーテル系化合物、ハロゲン化ポリカーボネート系化合物、ハロゲン化ポリフェニレンオキシド系化合物、ハロゲン含有エポキシ樹脂系化合物、ハロゲン化ビスフェノール型エポキシ樹脂などを併用して相乗効果を発現させることも可能であり、更に必要に応じて難燃助剤、例えば三酸化アンチモン、五酸化アンチモン、酒石酸アンチモンなどを併用することもできる。

本発明において強化充填剤とは、繊維状、板状或いは粒状の無機充填剤を言い、これらを配合することにより機械的強度、耐熱性、寸法安定性を一層高めることができる。具体例としては、ガラス繊維、鉱物繊維、炭素繊維、炭化珪素繊維、炭化硼素繊維、チタン酸カリウム繊維、石膏繊維、マイカ、タルク、カオリン、クレ-

アスベスト、珪酸カルシウム、硫酸カルシウム、炭酸カルシウムなどが挙げられるが、特にガラス繊維、マイカ、タルク、鉱物繊維が好ましく、これらは単独或いは二種以上併用されても良い。また樹脂との親和性を向上させる為にシランカップリング剤等で表面処理されていても良い。配合量は通常0~65重量部であり、機械的強度・耐熱性・流動性を考慮すると10~55重量部が望ましく、品質設定に基き決めることができる。

本発明の組成物を製造するには、熱可塑性ポリエステル系樹脂と熱硬化性樹脂により被覆された赤リン及び強化充填剤を公知の方法で混合すれば良い。即ち、熱可塑性ポリエステル系樹脂の製造時に添加配合する方法、押出機を用いて混合押出する方法などが挙げられる。

本発明の組成物には、他の添加剤、例えば熱酸化防止剤、光安定剤、顔料、染料、可塑剤、滑剤などを難燃性を損なわない程度に添加配合しても良い。

かくして高度の難燃性を有すると共に耐熱安定性や電気特性にすぐれた組成物を得ることができる。

本発明の組成物は、各種成形部品、パイプ、容器等の成形に広く利用でき、特に電気部品、建材部品、自動車部品等に好適に利用でき、繊維やフィルム・シートへの利用も可能である。

以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。なお実施例中、成形品の引張強度はASTM-D638、熱変形温度(18.6kg/cm²)はASTM-D648、難燃性はUL-94垂直試験法、耐アーク性はASTM-D495に準拠した方法により測定した。耐熱安定性は、オープン中に15℃、7日間放置した後の引張強度保持率でもって評価した。又、各実施例中の添加量は重量部である。

実施例1〔フェノール樹脂にて被覆された赤リンの製造〕

内容積500mlの攪拌機付きオートクレーブ

に200mlの水を入れ、微細に粉砕した100gの赤リンを懸濁した。これにフェノール3g、57%ホルマリン水溶液(フェノール/ホルムアルデヒド(モル比)=1/2)を添加溶解させ、強力な攪拌の下に80℃に加熱し、少量のリン酸を加えた。1時間、同温度に保ちつつ攪拌を続けた後、室温にまで冷却し、戸過、水洗した。得られた戸滓をオープン中で140℃、3時間加熱し、樹脂の硬化を完了させると共に水分を除去した。得られた赤リンのリン含有率は85%であつた。かくしてフェノール樹脂にて被覆された赤リンが製造された(以下、被覆赤リンと略称する)。

実施例2～4、比較例1

ポリエチレンテレフタレート、実施例1の被覆赤リン、鉱物繊維(プロセストミネラルファイバー)、繊維長3mmのガラス繊維を各種の比率にて押出混合した後、射出成形し、試験片を得た。表-1に示すように、機械的物性を損なわず、高度の難燃性を有し、耐アーク性、耐熱

安定性に優れた値を示した。

比較例1として、被覆赤リンのかわりに通常の赤リンを添加した場合を表1に併せ示す。この場合、難燃性を付与することはできるが、耐アーク性・耐熱安定性が低位のレベルにあることが明らかである。

表 - 1

	実施例2	実施例3	実施例4	比較例1
ポリエチレン テレフタレート	62	58.5	55	55
被覆赤リン	3	6.5	10	—
赤リン	—	—	—	10
鉱物繊維	30	30	30	30
ガラス繊維	5	5	5	5
引張強度 (kg/cm ²)	890	901	883	864
熱変形温度(℃) (18.6kg/cm ²)	195	201	200	196
UL-94	$\frac{1}{8}$ "	V-0	V-0	V-0
	$\frac{1}{16}$ "	V-2	V-0	V-0
	$\frac{1}{32}$ "	V-2	V-2	V-0
耐アーク性 (850℃)	150	150	140	70
耐熱安定性 (%)	73	70	70	58

実施例5～6

ポリエチレンテレフタレート、実施例1の被覆赤リン、繊維長3mmのガラス繊維、タルクを各種の比率にて押出し混合した後、射出成形にて試験片を作成した。表-2に示すように物性を損なわず、高度の難燃性を有すると共に、耐アーク性・耐熱安定性に極めて優れていた。

表 - 2

	実施例 5	実施例 6	
ポリエチレン テレフタレート	54	45	
被覆赤リン	6	5	
ガラス繊維	30	30	
タルク	10	20	
引張強度 (kg/cm ²)	1402	1350	
熱変形温度(℃) (18.6 kg/cm ²)	225	223	
UL-94	$\frac{1}{8}$ "	V-0	V-0
	$\frac{1}{16}$ "	V-0	V-0
	$\frac{1}{32}$ "	V-2	V-0
耐アーク性 (850℃)	165	170	
耐熱安定性 (%)	78	80	